



TITLE:

核形成・成長過程における自由エネルギー変化(I合金,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

宮崎, 亨; 小坂井, 孝生

---

CITATION:

宮崎, 亨 ...[et al]. 核形成・成長過程における自由エネルギー変化(I合金,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告). 物性研究 1986, 46(4): 12-14

ISSUE DATE:

1986-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92112>

RIGHT:

## § 1. はじめに

多くの相分離型合金においては、いわゆる“核形成・成長”機構で相分解が生じ、この分解機構では、組成揺動の中に溶質原子に富んだ微小領域‘核’がエネルギー障壁を越えて形成されると従来から考えられている。一方もう一つの相分解モード・スピノーダル分解では、組成揺動がエネルギー障壁を越えずに自発的に発達して相分解する。

われわれは最近、両機構による相分解過程は一つの非線形拡散方程式に基づいて計算できることを報告してきた<sup>(1,2)</sup>。ここでは核形成・成長過程に注目し、低濃度合金の相分解過程を非線形拡散方程式に基づいて計算するとともに、この過程における系の自由エネルギーの時間変化を調べて核形成・成長過程について検討する。

## § 2 計算原理・方法

非線形拡散方程式に基づく合金の相分解過程の計算原理・方法は、すでに他のところで詳しくのべてあるので、ここでは簡単に要点だけを述べる。

2 相分離型固溶体の自由エネルギー  $f$  を溶質原子濃度  $c$  を用いて次式で近似する。

$$f(c) = -\psi(2c-1)^2 + \phi(2c-1)^6 \quad (1)$$

一方、合金の相互拡散係数  $D$  は、 $f$  と  $D = M(\partial^2 f / \partial c^2)$  の関係 ( $M$  は原子の易動度) にあるので次のように組成変動量  $q (= c - c_0, c_0$ : 合金の平均組成) によって表すことができる<sup>(1)</sup>。

$$D = D_0 + D_1 q + D_2 q^2 + D_3 q^3 + D_4 q^4 \quad (2)$$

ここで、拡散係数  $D_i (i=0, 1, \dots, 4)$  は合金の平均組成に依存する値をとり、自由エネルギーと次の関係にある。

$$D_0 = M(\partial^2 f / \partial c^2)_{c=c_0}, \quad D_1 = M(\partial^3 f / \partial c^3)_{c=c_0}, \quad D_2 = M(\partial^4 f / \partial c^4)_{c=c_0} / 2!$$

$$D_3 = M(\partial^5 f / \partial c^5)_{c=c_0} / 3!, \quad D_4 = M(\partial^6 f / \partial c^6)_{c=c_0} / 4!$$

(3)

(2)式は相互拡散係数が場所  $x$  と時間  $t$  によって決まる  $q(x, t)$  に依存することを示している。

一方、固溶体中に存在する複雑な濃度変動  $q$  をフーリエ級数

$$q(x, t) = \sum Q_h(t) \exp(ih\beta x) \quad (4)$$

で表現すると、Cahnの示した1次元非線形拡散方程式<sup>(3)</sup>のフーリエ表現は(2), (4)式を用いることで次のようになる。

$$\begin{aligned} \partial Q(h) / \partial t = & -(h\beta)^2 [(D_0 + 2Kh^2\beta^2)Q(h) + D_1 R(h)/2 \\ & + D_2 S(h)/3 + D_3 T(h)/4 + D_4 U(h)/5] \end{aligned} \quad (5)$$

ここで  $K$  は勾配エネルギー係数、 $R(h), S(h), T(h), U(h)$  はフーリエ・スペクトル  $Q(h)$  の各1回、2回、3回、4回のたたみこみ関数である。以上より、相分解過程は次式の繰り返し計算によるフーリエ・スペクトルの時間変化から求められる。

$$Q(h)_{t+\Delta t} = [\partial Q(h) / \partial t]_{t+\Delta t} \Delta t + Q(h)_t \quad (6)$$

濃度変動を含む系の自由エネルギーは、 $f(c)$  を  $c_0$  のまわりにテイラー展開することで次のように示すことができる。

$$\begin{aligned}
f(c) = & f(c_0) + (\partial f / \partial c)(c - c_0) + (\partial^2 f / \partial c^2)(c - c_0)^2 / 2! \\
& + (\partial^3 f / \partial c^3)(c - c_0)^3 / 3! + (\partial^4 f / \partial c^4)(c - c_0)^4 / 4! \\
& + (\partial^5 f / \partial c^5)(c - c_0)^5 / 5! + (\partial^6 f / \partial c^6)(c - c_0)^6 / 6! + \dots \quad (7)
\end{aligned}$$

したがって、均一固溶体の自由エネルギー  $f(c_0)$  との自由エネルギー差は(3)、(7)式から

$$\Delta f = f(c) - f(c_0) = (1/L) \int \{ [D_0 q^2 / 2 + D_1 q^3 / 6 + D_2 q^4 / 12 + D_3 q^5 / 20 + D_4 q^6 / 30] / M + K(\partial q / \partial c)^2 \} dx \quad (8)$$

となる。すなわち、系の自由エネルギー差  $\Delta f$  は任意の時間、位置の濃度変動  $q(x, t)$  から計算することができる。(Lは計算領域の大きさで、 $\beta$  と  $L = 2\pi / \beta$  の関係がある。)

### § 3. 核形成・成長過程の計算結果と自由エネルギー変化

過飽和固溶体は完全に均一ではなく、いくらかの組成変動を含むものである。そこで図1に示す振幅・波長の異なる6種類の初期濃度変動を設定し、これらの変動から平均組成0.15の合金が相分解する過程を計算した。本計算ではスピノーダル組成を0.17としているので0.15の合金はいわゆる核形成・成長領域の合金である。図2に代表例として初期濃度変動1と5からの分解過程の計算結果を示す。組成ピークは初期濃度があらかじめ高かった位置にまばらに形成されている。これは実際の核形成・成長領域の合金で析出物がまばらに形成することに対応している。他の濃度変動からの分解過程も図2の結果と同様であり、本質的な違いはみられない。これらの核形成・成長過程における系の自由エネルギー変化をまとめて示したのが図3である。なお、参考のためにスピノーダル領域の合金  $c_0 = 0.2$  の分解にともなう自由エネルギー変化も示してある。いずれの初期濃度変動から相分解が始まっても自由エネルギーは組成ピークの発達、すなわち相分解の進行につれて単調に減少している。これはスピノーダル領域の合金の場合と同じであり、核形成・成長過程の分解といえども実際の合金では活性化状態を経過することなく相分解が進行しているといえる。また、核は非線形拡散方程式を通じて原子が熱力学的要求に基づいて拡散することで形成するものであり、熱的な組成揺動の中に確率的に形成されるものではないと考えられる。

### § 4. おわりに

図1の初期濃度変動はすでに活性化状態にあり、上の結果は核形成・成長過程の成長段階を計算しているにすぎないとする見方がある。これは過飽和固溶体は組成的に均一であるとするならば、妥当であろう。しかし過飽和固溶体は、Atom-Probe FIMを用いたFe-Cr<sup>(4)</sup>やNi-Al<sup>(5)</sup>合金の解析にみられるように、実際には常にある程度の大きさの組成変動を含むはずであり、図1の濃度変動は妥当なものである。

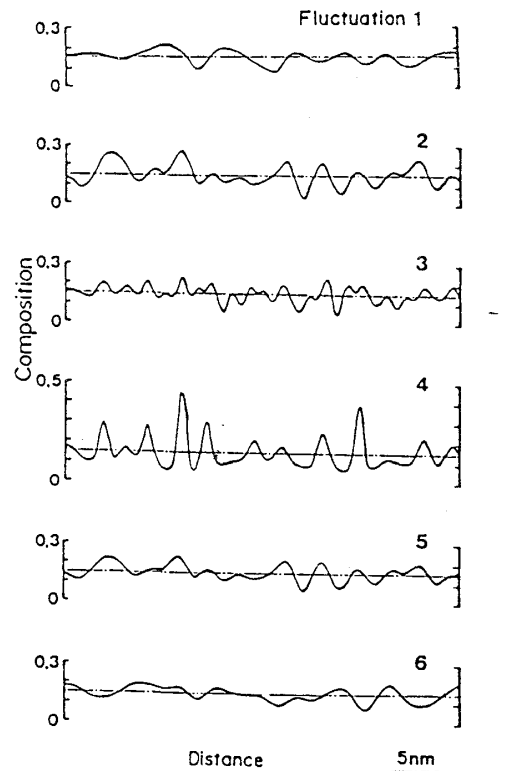


図1 初期濃度変動

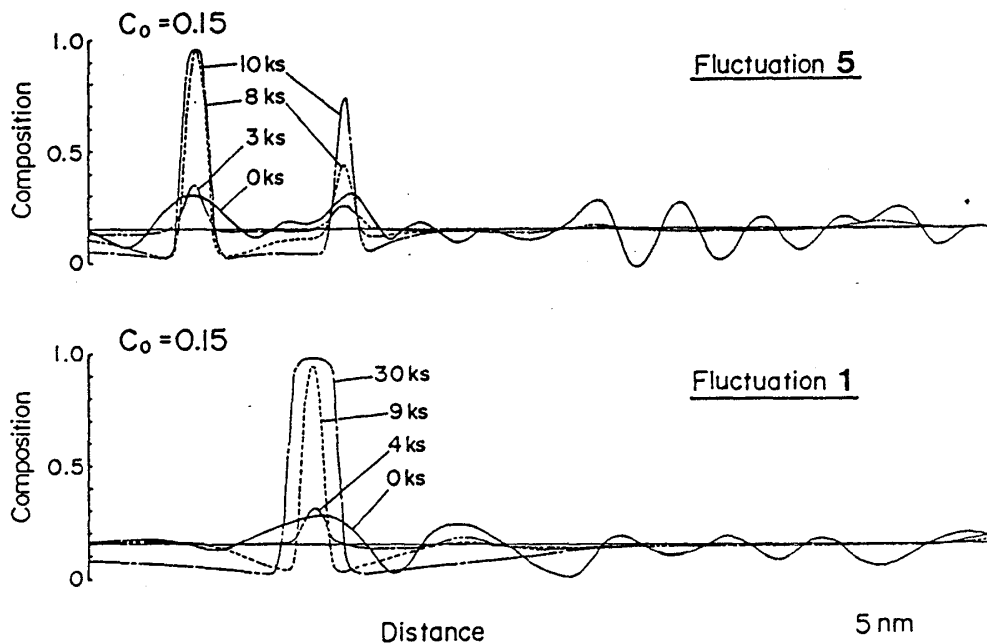


図2 核形成・成長領域の合金( $c_0=0.15$ )における相分解過程の計算結果  
したがって、計算結果は実際の合金中で起きている核形成・成長過程をほぼ表している  
と考えるべきであり、図3に示したように系の自由エネルギーは分解にともなって単純  
に減少すると考えることができる。

#### 参考文献

- (1) T. Miyazaki et al.:  
Trans. JIM, 24(1983)  
246, 799.
- (2) T. Miyazaki et al.:  
Proc. 2nd Acta=Scripta  
on Decomposition of  
Alloys: the early  
stages, Sonnenberg  
1983, p27.
- (3) J. W. Cahn: Acta Met.,  
9(1961), 795.
- (4) S. S. Brenner et al.:  
Scripta Met., 16(1982),  
831.
- (5) S. A. Hill & B. Ralph:  
Acta Met., 30(1982), 2219.

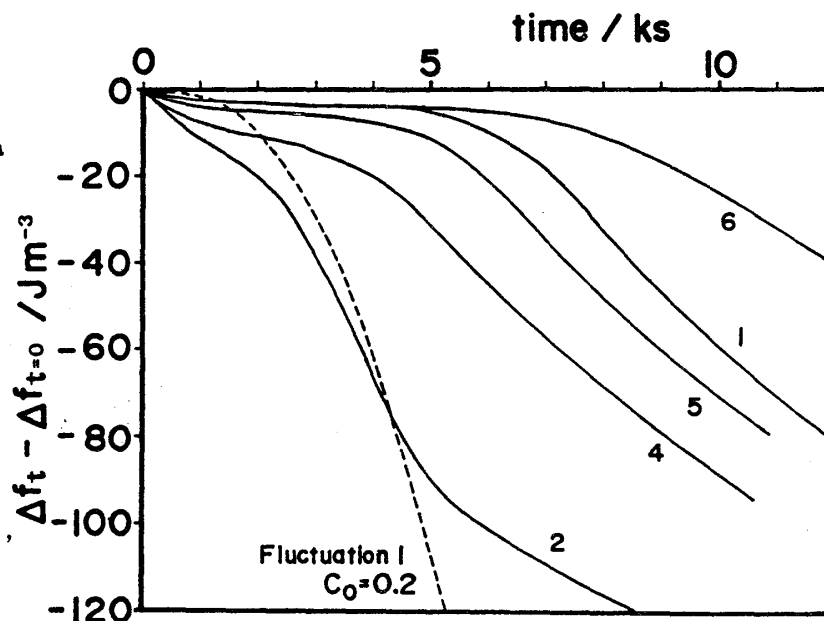


図3 相分解にともなう自由エネルギー変化  
(— ; 合金  $c_0=0.15$ , - - ; 合金  $c_0=0.2$ )